

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 9 日 (09.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/082008 A1

- (51) 国際特許分類⁷: A01N 25/12, (74) 代理人: 阿形 明, 外(AGATA, Akira et al.); 〒105-0004 東京都港区新橋二丁目12-5 池伝ビル3階 阿形特許事務所 Tokyo (JP).
25/30, 25/32, 43/54, 47/36
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03542
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 24 日 (24.03.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-97125 2002 年 3 月 29 日 (29.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): クミアイ化学工業株式会社 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端一丁目4番26号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 尾崎 英介 (OZAKI, Eisuke) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端一丁目4番26号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 栗田 和典 (KURITA, Kazunori) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端一丁目4番26号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 大川 哲生 (OHKAWA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒110-8782 東京都台東区池之端一丁目4番26号 クミアイ化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: GRANULAR AGRICULTURAL-CHEMICAL COMPOSITION

(54) 発明の名称: 粒状農薬組成物

WO 03/082008 A1

(57) Abstract: A granular agricultural-chemical composition which overcomes problems accompanying conventional granular agricultural-chemical compositions, can be prepared according to a simple formulation, and can gradually release the agricultural-chemical active ingredient. The composition hence imposes a reduced burden on the environment and is effective in alleviating or preventing the phytotoxicity of agricultural-chemical active ingredients. The herbicidal composition comprises an acidic agricultural-chemical active ingredient, a cationic surfactant, and a basic substance. In particular, the composition is regulated so that the 1 wt.% aqueous suspension thereof has a pH of 5 or higher. The acidic agricultural-chemical active ingredient preferably has a pK_a of 2 to 7. The cationic surfactant preferably is one which gels or swells in water.

(57) 要約: 従来の粒状農薬組成物に伴う問題点を克服し、簡便な組成で調製することができ、農薬活性成分の徐放性が得られるので、環境負荷を低減し、農薬活性成分により引き起こされる薬害を軽減又は防止しうる粒状農薬組成物を提供する。該粒状農薬組成物は、酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有する。中でも1質量%水懸濁液とした際のpHが5以上のものとする。酸性農薬活性成分としては pK_a 2~7のものが、カチオン界面活性剤としては水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものが好ましい。

明 細 書

粒状農薬組成物

5 技術分野

本発明は、長期間薬効を発揮させるとともに、薬害を軽減又は防止し、環境負荷を低減しうる粒状農薬組成物に関するものである。

背景技術

- 10 従来より、農薬活性成分を含む粒状農薬組成物の薬害軽減や薬効持続を計るため、農薬活性成分の溶出を制御しうる製剤法が種々研究されてきた。例えば、パラフィンワックス、あるいは活性炭、粒状発泡体、粘土鉱物を組み合わせて配合し徐放化する方法（特開昭63-35504号、特開昭63-45201号、特開平2-288803号）や、スルホニルウレア系化合物
- 15 の薬害軽減にダイムロンを配合する方法（特開昭62-161702号、特開平3-72407号）などが提案されている。

- しかし、このような従来の徐放化方法は必ずしも効果的なものではなく、粒状農薬組成物の調製法が煩雑であったり、農薬組成物の放出が不
- 20 充分で、農薬活性成分の大半が有効利用されずに農薬組成物中にそのまま残存してしまうなどの問題があった。また、或る農薬活性成分の薬害を軽減するのにダイムロンのような他の農薬活性成分を加える方法では、必要以上の農薬活性成分が環境中に放出されることとなり、結果的に環境に対する負担が大きくなるなどの問題があった。

25 発明の開示

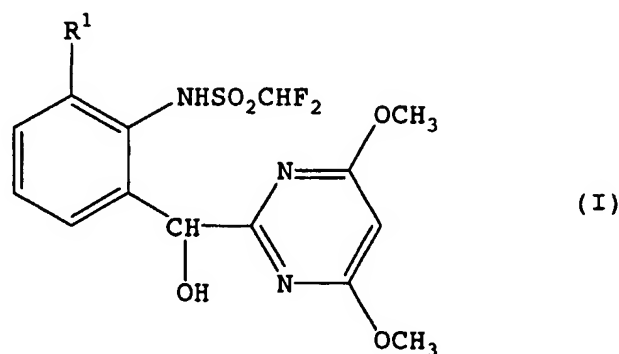
本発明は、このような事情の下、従来の粒状農薬組成物に伴う問題点を克服し、簡便な方法で調製することができ、且つ長期にわたり農薬活性成分の薬効を発揮させるとともに、環境負荷を低減し、農薬活性成分

により引き起こされる薬害を軽減又は防止しうる粒状農薬組成物を提供することを課題とするものである。

本発明者らは、粒状農薬組成物について鋭意研究した結果、その組成を、酸性農薬活性成分にカチオン界面活性剤と塩基性物質を配合したもの
5 のとすることにより、前記の課題が解決されることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

すなわち、本発明によれば、以下の組成物が提供される。

- (1) 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有することを特徴とする粒状農薬組成物。
- 10 (2) 酸性農薬活性成分がpKa 2～7のものである前記(1)記載の粒状農薬組成物。
- (3) カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである前記(1)又は(2)記載の粒状農薬組成物。
- (4) 酸性農薬活性成分が除草剤である前記(1)、(2)又は(3)記載の粒状
15 農薬組成物。
- (5) 除草剤がスルホニルウレア系化合物である前記(4)記載の粒状農薬組成物。
- (6) 除草剤が一般式(I)



- 20 (式中のR¹は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩である前記(4)記載の粒状農薬組成物。

(7) 1 質量%水懸濁液とした際のpHが5以上である前記(1)ないし(6)のいずれかに記載の粒状農薬組成物。

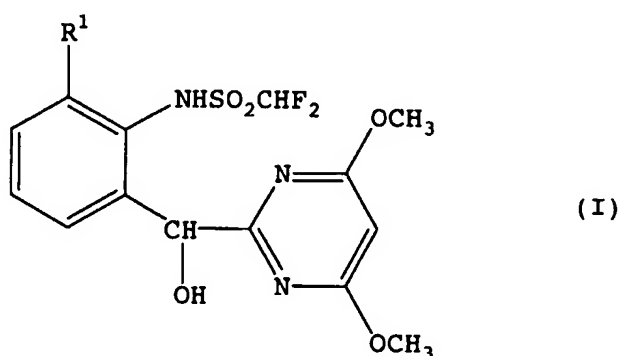
(8) 1 質量%水懸濁液とした際のpHが農薬活性成分のpKa値以上である前記(1)ないし(7)のいずれかに記載の粒状農薬組成物。

- 5 (9) 前記(1)ないし(8)のいずれかに記載の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含有しない農薬粒状物とを1 : 9 ~ 9 : 1の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物。

10 発明を実施するための最良の形態

本発明の粒状農薬組成物に用いられる酸性農薬活性成分の種類については特に制限されないが、通常、除草剤、植物成長調整剤、殺菌剤、殺虫剤等であり、中でもpKa 2 ~ 7の範囲のものが好ましく、また、幾何異性体、光学異性体等も含まれる。

- 15 除草剤としては特に制限されないが、pKa 2 ~ 7のものが好ましく、特にスルホニルウレア系化合物や、一般式(I)



- (式中のR¹は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩を主
20 成分とするものが特に好ましい。

スルホニルウレア系化合物の例としては、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - [1 - メチル - 4 - (2 - メチル - 2 H - テ

- トラゾール - 5 - イル)ピラゾール - 5 - イルスルホニル]尿素(アジムスルフロン)、1 - (2 - クロロイミダゾ[1, 2 - a]ピリジン - 3 - イルスルホニル) - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル)尿素(イマゾスルフロン)、エチル = 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート(ピラゾスルフロンエチル)、メチル = α - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - O - トルアート(ベンスルフロンメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (2 - エトキシフェノキシスルホニル)尿素(エトキシスルフロン)、1 - [2 - (シクロプロピルカルボニル)アニリノスルホニル] - 3 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル)尿素(シクロスルファムロン)、1 - (4, 6 - ジメトキシ - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イル) - 3 - [2 - (2 - メトキシエトキシ)フェニルスルホニル]尿素(シノスルフロン)、メチル = 3 - (4 - メトキシ - 6 - メチル - 1, 3, 5 - トリアジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 2 - テノアート(チフェンスルフロンメチル)、2 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - N, N - ジメチルニコチンアミド(ニコスルフロン)、メチル = 3 - クロロ - 5 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イルカルバモイルスルファモイル) - 1 - メチルピラゾール - 4 - カルボキシラート(ハロスルフロンメチル)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - トリフルオロメチル - 2 - ピリジルスルホニル)尿素(フラザスルフロン)、1 - (4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル) - 3 - (3 - エチルスルホニル - 2 - ピリジルスルホニル)尿素(リムスルフロン)などが挙げられる。
- 25 ジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩の例としては、特開2000 - 44546号公報に記載されている化合物、例えば 2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2 - イル)ヒドロキシメチル] - N - ジフルオロメタンスルホニルアニリド、2 - [(4, 6 - ジメトキシピリミジン - 2

-イル)ヒドロキシメチル]-6-メトキシメチル-N-ジフルオロメタン
 スルホニルアニリド、2-[(4,6-ジメトキシピリミジン-2-イル)
 ヒドロキシメチル]-6-エチル-N-ジフルオロメタンスルホニル
 アニリドなどが挙げられる。

- 5 その他の除草剤の例としては、2-メチル-4-クロロフェノキシチ
 オ酢酸-S-エチル(フェノチオール)、 α -(2-ナフトキシ)プロピオ
 ンアニリド(ナプロアニリド)、5-(2,4-ジクロロフェノキシ)-2
 -ニトロ安息香酸メチル(ピフェノックス)、S-(4-クロロベンジル)
 -N,N-ジエチルチオカルバマート(ベンチオカーブ)、S-ベンジル
 10 =1,2-ジメチルプロピル(エチル)チオカルバマート(エスプロカル
 ブ)、S-エチルヘキサヒドロ-1H-アゼピン-1-カーボチオエー
 ト(モリネート)、S-1-メチル-1-フェニルエチル=ピペリジン-
 1-カルボチオアート(ジメピペレート)、O-3-tert-ブチルフェニ
 ル=6-メトキシ-2-ピリジル(メチル)チオカルバマート(ピリブチ
 15 カルブ)、2-クロロ-2',6'-ジエチル-N-(ブトキシメチル)ア
 セトアニリド(ブタクロール)、2-クロロ-2',6'-ジエチル-N
 -(2-プロポキシエチル)アセトアニリド(プレチラクロール)、(RS)
 -2-プロモ-N-(α,α -ジメチルベンジル)-3,3-ジメチルブチ
 ルアミド(プロモブチド)、2-ベンゾチアゾール-2-イルオキシ-N
 20 -メチルアセトアニリド(メフェナセット)、1-(α,α -ジメチルベン
 ジル)-3-(パラ-トリル)尿素(ダイムロン)、2-メチルチオ-4,6
 -ビス(エチルアミノ)-s-トリアジン(シメトリン)、2-メチルチオ
 -4,6-ビス(イソプロピルアミノ)-s-トリアジン(プロメトリン)、
 2-メチルチオ-4-エチルアミノ-6-(1,2-ジメチルプロピルア
 25 ミノ)-s-トリアジン(ジメタメトリン)、2,4-ジクロロフェニル-
 3'-メトキシ-4'-ニトロフェニルエーテル(クロメトキシニル)、
 5-tert-ブチル-3-(2,4-ジクロロ-5-イソプロポキシフェニ
 ル)-1,3,4-オキサジアゾール-2(3H)-オン(オキサジアゾン)、

- 4 - (2, 4 - ジクロロベンゾイル) - 1, 3 - ジメチル - 5 - ピラゾリル
 - *p* - トルエンスルホナート(ピラゾレート)、2 - [4 - (2, 4 - ジク
 ロロベンゾイル) - 1, 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イルオキシ]アセ
 トフェノン(ピラゾキシフェン)、(R S) - 2 - (2, 4 - ジクロロ - *m* -
 5 トリルオキシ)プロピオンアニリド(クロメプロップ)、2 - [4 - [2, 4
 - ジクロロ - *m* - トルオイル] - 1, 3 - ジメチルピラゾール - 5 - イル
 オキシ] - 4' - メチルアセトフェノン(ベンゾフェナップ)、S, S' -
 ジメチル = 2 - ジフルオロメチル - 4 - イソブチル - 6 - トリフルオロ
 10 メチルピリジン - 3, 5 - ジカルボチオアート(ジチオビル)、2 - クロ
 ロ - N - (3 - メトキシ - 2 - テニル) - 2', 6' - ジメチルアセトア
 ニリド(テニルクロール)、ブチル = (R) - 2 - [4 - (4 - シアノ - 2 -
 フルオロフェノキシ)フェノキシ]プロピオナート(シハロホップブチル)、
 3 - [1 - (3, 5 - ジクロロフェニル) - 1 - メチルエチル] - 2, 3 - ジ
 ヒドロ - 6 - メチル - 5 - フェニル - 4 H - 1, 3 - オキサジン - 4 -
 15 オン(オキサジクロメホン)、3 - (4 - クロロ - 5 - シクロペンチルオ
 キシ - 2 - フルオロフェニル) - 5 - イソプロピリデン - 1, 3 - オキサ
 ソリジン - 2, 4 - ジオン(ペントキサゾン)、1 - (ジエチルカルバモイ
 ル) - 3 - (2, 4, 6 - トリメチルフェニルスルホニル) - 1, 2, 4 - ト
 リアゾール(カフェンストロール)、メチル = 2 - [(4, 6 - ジメトキシ
 20 ピリミジン - 2 - イル)オキシ] - 6 - [(E) - 1 - (メトキシイミノ)エ
 チル]ベンゾエート(ピリミノバックメチル)などが挙げられる。

植物成長調整剤としては特に制限されないが、4' - クロロ - 2' -
 (α - ヒドロキシベンジル)イソニコチンアニリド(イナベンフィド)、
 (2 R S, 3 R S) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4, 4 - ジメチル - 2 -
 25 (1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル)ペンタン - 3 - オール(バ
 クロブトラゾール)、(E) - (S) - 1 - (4 - クロロフェニル) - 4, 4 -
 ジメチル - 2 - (1 H - 1, 2, 4 - トリアゾール - 1 - イル)ペンタ - 1
 - エン - 3 - オール(ウニコナゾール)、カルシウム = 3 - オキシド - 5

- オキソ - 4 - プロピオニルシクロヘキサ - 3 - エンカルボキシラート (プロヘキサジオンカルシウム塩)、マレイン酸ヒドラジドコリンが挙げられる。これらのうちpKa 2～7のものが特に好適に用いられる。

- 殺菌剤としては特に制限されないが、O, O - ジイソプロピル - S -
- 5 ベンジルチオホスフェート (IBP)、3' - イソプロポキシ - 2 - メチル
ベンズアニリド (メプロニル)、 α, α, α - トリフルオロ - 3' - イソプロ
ポキシ - O - トルアニリド (フルトラニル)、3, 4, 5, 6 - テトラク
ロロ - N - (2, 3 - ジクロロフェニル) フタルアミド酸 (テクロフタラ
ム)、1 - (4 - クロロベンジル) - 1 - シクロペンチル - 3 - フェニル
10 尿素 (ペンシクロン)、6 - (3, 5 - ジクロロ - 4 - メチルフェニル) -
3 (2H) - ピリダジノン (ジクロメジン)、メチル = N - (2 - メトキシ
アセチル) - N - (2, 6 - キシリル) - DL - アラニナート (メタラキ
シル)、(E) - 4 - クロロ - α, α, α - トリフルオロ - N - (1 - イミダ
ゾール - 1 - イル - 2 - プロポキシエチリデン) - o - トルイジン (トリ
15 フルミゾール)、カスガマイシン、バリダマイシン、3 - アリルオキシ
- 1, 2 - ベンゾイソチアゾール - 1, 1 - ジオキシド (プロベナゾール)、
ジイソプロピル - 1, 3 - ジチオラン - 2 - イリデン - マロネート (イソ
プロチオラン)、5 - メチル - 1, 2, 4 - トリアゾロ [3, 4 - b] ベンゾ
チアゾール (トリシクラゾール)、1, 2, 5, 6 - テトラヒドロピロロ [3,
20 2, 1 - ij] キノリン - 4 - オン (ピロキロン)、5 - エチル - 5, 8 - ジ
ヒドロ - 8 - オキソ [1, 3] ジオキソロ [4, 5 - g] キノリン - 7 - カル
ボン酸 (オキシリニック酸)、(Z) - 2' - メチルアセトフェノン = 4,
6 - ジメチルピリミジン - 2 - イルヒドラゾン - 4, 5, 6, 7 - テトラ
クロロフタリド (フェリムゾン)、3 - (3, 5 - ジクロロフェニル) - N
25 - イソプロピル - 2, 4 - ジオキソイミダゾリジン - 1 - カルボキサミ
ド (イプロジオン) が挙げられる。これらのうちpKa 2～7のものが特に
好適に用いられる。

殺虫剤としては特に制限されないが、O, O - ジメチル - O - (3 - メ

チル - 4 - ニトロフェニル)チオホスフェート(MEP)、(2 - イソプロピ
 ル - 4 - メチルピリミジル - 6) - ジエチルチオホスフェート(ダイアジ
 ノン)、1 - ナフチル - N - メチルカルバマート(NAC)、O, O - ジエチ
 ル - O - (3 - オキソ - 2 - フェニル - 2 H - ピリダジン - 6 - イル)ホ
 5 スホロチオエート(ピリダフェンチオン)、O, O - ジメチル - O - 3, 5,
 6 - トリクロロ - 2 - ピリジルホスホロチオエート(クロルピリホスメ
 チル)、ジメチルジカルベトキシエチルジチオホスフェート(マラソン)、
 O, O - ジメチル - S - (N - メチルカルバモイルメチル)ジチオホスフ
 ェート(ジメトエート)、O, O - ジプロピル - O - 4 - メチルチオフェ
 10 ニルホスフェート(プロパホス)、O, S - ジメチル - N - アセチルホス
 ホロアミドチオエート(アセフェート)、エチルパラニトロフェニルチオ
 ノベンゼンホスホナート(EPN)、2 - sec - ブチルフェニル - N - メチル
 カルバマート(BPMC)、2, 3 - ジヒドロ - 2, 2 - ジメチル - 7 - ベンゾ
 [b]フラニル = N - ジブチルアミノチオ - N - メチルカルバマート(カ
 15 ルボスルファン)、エチル = N - [2, 3 - ジヒドロ - 2, 2 - ジメチルベ
 ンゾフラン - 7 - イルオキシカルボニル(メチル)アミノチオ] - N - イ
 ソプロピル - β - アラニナート(ベンフラカルブ)、(RS) - α - シアノ
 - 3 - フェノキシベンジル = (RS) - 2, 2 - ジクロロ - 1 - (4 - エト
 キシフェニル)シクロプロパンカルボキシラート(シクロプロトリン)、
 20 2 - (4 - エトキシフェニル) - 2 - メチルプロピル = 3 - フェノキシベ
 ンジル = エーテル(エトフェンブロックス)、1, 3 - ビス(カルバモイル
 チオ) - 2 - (N, N - ジメチルアミノ)プロパン塩酸塩(カルタップ)、5
 - ジメチルアミノ - 1, 2, 3 - トリチアンシュウ酸塩(チオシクラム)、
 S, S' - 2 - ジメチルアミノトリメチレン = ジ(ベンゼンチオスルホナ
 25 ート)(ペンスルタップ)、2 - tert - ブチルイミノ - 3 - イソプロピル
 - 5 - フェニル - 1, 3, 5, 6 - テトラヒドロ - 2 H - 1, 3, 5 - チア
 ジアジン - 4 - オン(ブプロフェジン)が挙げられる。これらのうちpKa
 2 ~ 7 のものが特に好適に用いられる。

上記所定pKaの酸性農薬活性成分を用いる場合、該成分のpKaは、例えば丸善（株）昭和33年1月20日発行、実験化学講座5（熱的測定および平衡）p469～p474に記載されている方法等で測定される。

本発明に用いられるカチオン界面活性剤については、特に制限されないが、好ましくはアミン塩系、ピリジニウム塩系、第四級アンモニウム塩系などのものが挙げられる。

アミン塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミン塩酸塩、オレイルアミン酢酸塩、ステアリルアミン酢酸塩、ステアリルアミノプロピルアミン酢酸塩などが挙げられる。

10 ピリジニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、ラウリルピリジニウムクロライド、ミリスチルピリジニウムクロライド、セチルピリジニウムクロライドなどが挙げられる。

第四級アンモニウム塩系カチオン界面活性剤の例としては、アルキルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、セチルトリメチルアンモニウムクロライド、ステア
15 リルトリメチルアンモニウムクロライド、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジヒドロキシエチルメチルアンモニウムクロ
20 ライド、オレイルビスポリオキシエチレンメチルアンモニウムクロライド、ステアリルヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、ラウロイルアミノプロピルジメチルエチルアンモニウムエトサルフェート、ラウロイルアミノプロピルジメチルヒドロキシエチルアンモニウムパークロレートなど
25 が挙げられる。

カチオン界面活性剤として特に好適なものは、水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すもの、例えばジアルキルジメチルアンモニウムクロライドであって、そのアルキル部分がC₈～C₂₂であるもの、中でも

ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、ジココイルジメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライドなどである。これらの界面活性剤は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明に用いられる塩基性物質は、特に制限されないが、好ましくは1質量%水溶液あるいは1質量%水懸濁液としたときに、pHが7.5以上、中でも9～12であるものが好ましい。このようなものとしては、アルカリ金属やアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属塩やアルカリ土類金属塩、それを含む化学物質や鉱物類などが挙げられ、さらに具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、酸化カルシウム、塩基性ホワイトカーボン、塩基性の酸性白土などが挙げられる。これらの塩基性物質は単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の粒状農薬組成物には、必要に応じ農薬製剤に通常用いられる添加成分を含有させることができる。この添加成分としては、増量剤や補助成分などが用いられる。

増量剤としては、鉱物質担体などの固体担体や、水溶性塩等が用いられ、具体的にはクレー類、炭酸カルシウム、ベントナイト、タルク、珪藻土、酸性白土、けい砂、粒状炭酸カルシウム、ステアリン酸カルジウム、ホワイトカーボン、塩化カリウム、無水硫酸ナトリウム、硫酸カリウム、尿素、硫酸アンモニウム等が挙げられる。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

補助成分としては、例えば粒状組成物を調製する際の結合剤、具体的にはカルボキシメチルセルロースナトリウム塩、デキストリン、水溶性デンプン、キサンタンガム、グアーガム、蔗糖、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、平均分子量6000～

- 20000のポリエチレングリコール、平均分子量10万～500万のポリエチレンオキサイドなどが挙げられる。また、酸性農薬活性成分及びカチオン界面活性剤を溶解させて担体に吸着させる際に用いる有機溶剤としては具体的には、アルキルナフタレン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、N-オクチルピロリドン、各種の多価アルコールなどが挙げられる。その他必要に応じ、安定剤、無機中空粒状体、プラスチック中空粒状体、植物細片等を用いてもよい。これらは単独で用いてもよいし、また、2種以上を組み合わせ用いてもよい。
- 5 本発明の農薬粒状組成物中の各成分の組成割合については、通常、酸性農薬活性成分0.01～50質量%、カチオン界面活性剤0.1～20%、塩基性物質0.1～95質量%の範囲で選ばれるが、前記3成分の合計量が100%に達しない場合、残量は任意添加成分である。各成分の組成割合は、粒状農薬組成物の1質量%水懸濁液のpHが5以上、好ましくはpH7以上、より好ましくはpH7.5～11.5に調整されるように、特に粒状農薬組成物の1質量%水懸濁液のpH値が農薬活性成分のpKa値以上の値、中でもpKa値より2～6大きい範囲の値を示すように選ばれる。
- 10 15

- 増量剤や補助剤も含有させる場合には、その含有割合は組成物全量に対し、通常増量剤5～95質量%、補助剤0.1～30質量%の範囲で選ばれる。
- 20

本発明の粒状農薬組成物は、粒径0.01～5mm、好ましくは0.1～3mm又は直径0.1～10mm、好ましくは0.5～7mm、長さ0.3～30mm、好ましくは1.5～20mmの粒状物とするのがよい。

- 25 本発明の粒状農薬組成物は、圃場での処理後、粒が崩壊して粒の分割、分散等により粒の原型を留めないタイプ（崩壊型）であっても、また、崩壊せず、粒の原型を留めるタイプ（非崩壊型）であってもよいが、非崩壊型が好ましく、特に水中に投下してから15～30分経過後において

でも崩壊が認められない、あるいはほとんど崩壊が認められず、粒の原型を留める非崩壊型が好ましい。

また、水面で拡散する崩壊型の水面浮遊粒剤中に、非崩壊型の本発明の粒状農薬組成物を配合し、農薬活性成分の溶出を徐放化した省力化農薬製剤とすることもできる。

また、本発明は、上記の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含有しない農薬粒状物とを1：9～9：1の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物をも包含する。

10 本発明の粒状農薬組成物の製造方法については特に制限されないが、通常、以下に挙げるものが用いられる。

・全原料の混合物に適当量の水を加えて混練後、一定の大きさの穴を開けたスクリーンから押出し造粒し乾燥する方法。

・酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤を有機溶剤に溶解し、塩基性の担体に吸着させるか、あるいは酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤を有機溶剤に溶解し、担体に吸着させ、次いで塩基性物質及び必要に
15 応じ非徐放性農薬活性成分を被覆あるいは吸着させる方法。

・これら前述の方法で得られた徐放性粒状農薬組成物と、非徐放性農薬活性成分、補助剤等を混合し、適当量の水を加えて混練後、徐放性粒状農薬組成物の粒径より目開き径の径の大きいスクリーンから押出造粒し乾燥する方法。

以下、本発明を実施例および試験例にて詳細に説明するが、本発明はこれらの例により何ら制限されるものではない。なお、各例において部は質量部を表わす。

25 実施例で用いた塩基性物質はいずれも1質量%水溶液、あるいは1質量%水懸濁液でpHが7.5以上のものである。

また、実施例1、3、5～8、10、12～25で用いたカチオン界面活性剤は、いずれも水中でゲル化するものである。

実施例 1

ベンスルフロンメチル (pKa5.03) 0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステア
5 リルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレー
8 9.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、
バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒
し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0.5 質
量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物
（1 質量%水懸濁液の pH8.28）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中
10 に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であ
った。

実施例 2

ピラソスルフロンエチル (pKa3.91) 0.5 部、クレー 10 部、水酸化
15 ナトリウム 0.2 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた
粉末とともに、ラウリルアミン塩酸塩 2 部、ポリビニルアルコール 5 部、
ナトリウムベントナイト 10.0 部、クレー 72.3 部を高速攪拌機中で
均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目
開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾
20 燥して、ピラソスルフロンエチルを 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~
1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH
10.51）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に
粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

25 実施例 3

一般式(I)でR¹がメトキシメチル基である化合物（以下化合物 A と称
する。PKa5.75）0.5 部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライ
ド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 94.5 部を高速攪拌機中

で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH 9.08）を得た。

- 5 得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 4

- ベンスルフロンメチル (pKa5.03) 0.3 部、アジムスルフロン (pKa
10 3.60) 0.06 部、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド 5 部、塩基性ホワイトカーボン 5 部、ポリアクリル酸ナトリウム 2 部、クレー 87.64 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0.3 質
15 量%、アジムスルフロンを 0.06 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH10.28）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20 実施例 5

- 化合物 A (pKa5.75) 0.5 部、 α 化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 9
6.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状
25 農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 20 部と、実施例 3 の化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物 80 部を混合機で混合し、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混合粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH8.44）を得た。得られた粒状

農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 6

- 5 化合物 A (pKa5.75) 0.5 部、 α 化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 9
6.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バ
スケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、
造粒物を 60℃ で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状
農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 50 部と、実施例 3 の化合物 A
10 を 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物 50 部を混合機で混合し、化
合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混
合粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH8.90) を得た。得られた粒状
農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結
果、非崩壊型であった。

15

実施例 7

- 化合物 A (pKa5.75) 0.5 部、 α 化でんぶん 3 部、炭酸カルシウム 9
6.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バ
スケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、
20 造粒物を 60℃ で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する粒状
農薬組成物を得た。この粒状農薬組成物 80 部と、実施例 3 の化合物 A
0.5 質量% を含有する粒状農薬組成物 20 部を混合機で混合し、化
合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の混
合粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH9.06) を得た。得られた粒状
25 農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結
果、非崩壊型であった。

実施例 8

一般式(I)でR¹がエチル基である化合物（以下化合物Bと称する。

- PKa6.17) 0.5部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド5部、塩基性ホワイトカーボン5部、ポリアクリル酸ナトリウム2部、クレ-
8 7.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、
5 バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Bを0.5質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH10.41）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10

実施例 9

- ベンスルフロンメチル（pKa5.03）0.5部、セチルピリジニウムクロ
ライド10部、N-メチル-2-ピロリドン8部を混合し、ベンスルフ
ロンメチル溶液を得た。1%水懸濁液のpHが7~10である、粒度16
15 ~35メッシュ（1000~425μm）の塩基性の酸性白土81.5部に先に調製したベンスルフロンメチル溶液を吸着させ、ベンスルフロンメチルを0.5質量%含有する、粒径0.4~1.1mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 7.69）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

実施例 10

- ポリビニルアルコール3部、炭酸カルシウム85.5部を高速攪拌機
中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用
い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静
25 置乾燥して、基剤を得た。これとは別に、フェントラザミド2部、塩基性ホワイトカーボン2部を均一に混合してハンマーミルで粉碎し、フェントラザミド含有粉末を得た。さらに、化合物A（pKa5.75）0.5部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド2.0部、リン酸トリブチ

ル 5 部を混合し、化合物 A 溶液を得た。先に調製した基剤に、化合物 A 溶液を吸着させ、次いでフェントラザミド含有粉末で被覆し、化合物 A 0.5 質量%、フェントラザミド 2 質量%を含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH9.45）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 1 1

ペントキサゾン 2.5 部、炭酸カルシウム 2 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎し、ペントキサゾン含有粉末を得た。イマゾスルフロンの (pKa4.00) 0.5 部、セチルトリメチルアンモニウムクロライド 5 部、ジメチルスルホキシド 5 部、ジメチルナフタレン 10 部を混合し、イマゾスルフロンの溶液を得た。さらに、1%水懸濁液の pH が 9 ~ 10 である、粒度 12 ~ 42 メッシュ (1400 ~ 355 μ m) の粒状ペントナイト 75 部に先に調製したイマゾスルフロンの溶液を吸着させ、次いでペントキサゾン含有粉末で被覆し、イマゾスルフロンの 0.5 質量%、ペントキサゾン 2.5 質量%を含有する、粒径 0.3 ~ 1.5 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH7.96）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

実施例 1 2

ベンスルフロンのメチル (pKa5.03) 2 部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 4 部、ポリビニルアルコール 3 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 1.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 0.6 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、直径 0.5 ~ 0.7 mm、長さ 1 ~ 6 mm のベンスルフロンのメチル含有基剤を得た。このベンスルフロンのメチル含有基剤とともに、酵素変性デキストリン 2

部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、水分を 85 質量%含有するプラスチック中空体 14 部、無水硫酸ナトリウム 62.9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロニメチルを 0.5 質量%含有する、直径 3 ~ 7 mm、長さ 3 ~ 20 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.85）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、直径 3 ~ 7 mm、長さ 3 ~ 20 mm の粒状農薬組成物は、水中に投入後直ちに崩壊したが、カチオン界面活性剤のジステアリルジメチルアンモニウムクロライドを含有する、直径 0.5 ~ 0.7 mm、長さ 1 ~ 6 mm のベンスルフロニメチル含有基剤は非崩壊型であった。

実施例 13

化合物 B（pKa6.17）1 部、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド 3 部、N - メチル - 2 - ピロリドン 5 部を混合し、化合物 B 溶液を得た。1 % 水懸濁液の pH が 7 ~ 10 である、粒度 16 ~ 35 メッシュ（1000 ~ 425 μ m）の塩基性の酸性白土 20 部に先に調製した化合物 B 溶液を吸着させ、粒径 0.4 ~ 1.1 mm の化合物 B 含有基剤を得た。この化合物 B 含有基剤とともに、化合物 B 1 部、ポリアクリル酸ナトリウム 0.5 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ジオクチルスルホサクシナート 2 部、無機中空体 20 部、安息香酸ナトリウム 42.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 2 質量%含有する、直径 3 ~ 7 mm、長さ 3 ~ 20 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.34）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、直径 3 ~ 7 mm、長さ 3 ~ 20 mm の粒状農薬組成物は、

水中に投入後直ちに崩壊したが、カチオン界面活性剤のジオレイルジメチルアンモニウムクロライドを含有する、粒径0.4～1.1 mmの化合物B含有基剤は非崩壊型であった。

5 実施例 1 4

化合物A (pKa5.75) 0.5部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド1部、 α 化でんぶん3部、炭酸カルシウム95.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃
10 で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH 8.44）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

15 実施例 1 5

化合物A (pKa5.75) 0.5部、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド3部、 α 化でんぶん3部、炭酸カルシウム93.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2 mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃
20 で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する、直径1.1～1.3 mm、長さ3～7 mmの粒状農薬組成物（1質量%水懸濁液のpH8.68）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

25 実施例 1 6

化合物A (pKa5.75) 0.5部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド2部、 α 化でんぶん3部、クレー89.5部を

高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH 8.51）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 17

化合物 B（pKa6.17）0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレー 89.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH 8.93）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 18

化合物 B（pKa6.17）0.5 部、炭酸カルシウム 1 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、1 重量% 水懸濁液とした際の pH が 4.2 であるクレー 93.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH4.28）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非

崩壊型であった。

実施例 19

化合物 B (pKa6.17) 0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、1 重量%水懸濁液とした際の pH が 4.2 であるクレ-89.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 5.81) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

15 実施例 20

化合物 B (pKa6.17) 0.5 部、炭酸カルシウム 10 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレ-84.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量%水懸濁液の pH 8.62) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

25

実施例 21

化合物 A (pKa5.75) 0.5 部、炭酸カルシウム 1 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルア

ンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、1 重量%水懸濁液とした際の pH が 4.2 であるクレ-9 3.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60°C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH4.07）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10 実施例 2 2

化合物 A (pKa5.75) 0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレ-8 9.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60°C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.51）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

実施例 2 3

トリシクラゾール (pKa1.6) 2 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレ-8 8 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60°C で静置乾燥して、トリシクラゾールを 2 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH

25

8.17) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

実施例 2 4

- 5 EDDP (pKa10.5) 2部、炭酸カルシウム5部、ホワイトカーボン1部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド2部、 α 化でんぶん3部、クレー87部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒
- 10 し、造粒物を60℃で静置乾燥して、EDDPを2質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 7.53)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

15 実施例 2 5

- PHC (pKa11.5) 2部、炭酸カルシウム5部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、ジステアрилジメチルアンモニウムクロライド2部、 α 化でんぶん3部、クレー88部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い
- 20 目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、PHCを2質量%含有する、直径1.1~1.3mm、長さ3~7mmの粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH 8.86)を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

25

比較例 1

 ベンスルフロンメチル0.5部、炭酸カルシウム10.0部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、アルキルベンゼ

- ンスルホン酸ナトリウム 2 部、 α 化でんぶん 3 部、クレー 84.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル 0.5 質量% とアルキル
- 5 ベンゼンスルホン酸ナトリウム 2 質量% を含有する粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH8.35）を得た。

比較例 2

- ピラソスルフロンエチル 0.5 部、パラフィン（融点 68 ~ 70 °C）
- 10 2 部、塩基性ホワイトカーボン 1 部を 80 °C で混合溶解し、室温に冷却後ハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、ナトリウムベントナイト 25 部、タルク 68.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥
- 15 して、ピラソスルフロンエチルを 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH9.35）を得た。

比較例 3

- ベンスルフロンメチル 0.5 部、ナトリウムベントナイト 15 部、活性炭 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、タルク 76.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベン
- 20 スルフロンメチルを 0.5 質量% 含有する粒状農薬組成物（1 質量% 水懸濁液の pH7.89）を得た。
- 25

比較例 4

ベンスルフロンメチル 0.5 部、N - メチル - 2 - ピロリドン 8 部を

混合し、ベンスルフロンメチル溶液を得た。1%水懸濁液のpHが7～10である、粒度16～35メッシュ(1000～425 μ m)の塩基性の酸性白土類天然基剤91.5部に先に調製したベンスルフロンメチル溶液を吸着させ、ベンスルフロンメチルを0.5質量%含有する粒状農薬組成物
5 (1質量%水懸濁液のpH8.39)を得た。

比較例 5

ベンスルフロンメチル0.5部、ダイムロン4.5部、ナトリウムペントナイト2.5部、 α 化でんぶん3部、タルク6.7部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル0.5質量%、ダイムロン4.5質量%を含有する粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH9.12)を得た。
10

15 比較例 6

化合物A 0.5部、アルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム2部、 α 化でんぶん3部、炭酸カルシウム94.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径1.2mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、化合物Aを0.5質量%含有する粒状農薬組成物(1質量%水懸濁液のpH8.85)を得た。
20

比較例 7

ベンスルフロンメチル2部、ポリビニルアルコール3部、塩基性ホワイトカーボン2部、炭酸カルシウム1.5部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径0.6mmのスクリーンより押出造粒し、造粒物を60℃で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル含有基剤を得た。得られたベンスルフロンメチル含
25

有基剤とともに、酵素変性デキストリン 2 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、水分を 85 部含有するプラスチック中空体 14 部、無水硫酸ナトリウム 66.9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロンメチルを 0.5 質量%含有する粒状組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.89）を得た。

比較例 8

10 化合物 B 2 部、ポリビニルアルコール 3 部、塩基性ホワイトカーボン 2 部、炭酸カルシウム 15 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 0.6 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロンメチル含有基剤を得た。得られたベンスルフロンメチル含有基剤とともに、

15 に、酵素変性デキストリン 2 部、アルキルナフタレンスルホン酸ナトリウム 5 部、ラウリル硫酸ナトリウム 2 部、水分を 85 部含有するプラスチック中空体 14 部、無水硫酸ナトリウム 66.9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 5 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥し

20 て、化合物 B を 2 質量%含有する粒状組成物（1 質量%水懸濁液の pH9.80）を得た。

比較例 9

ベンスルフロンメチル（pKa5.03）0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でん

25 ぶん 3 部、クレー 91.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、ベンスルフロン

メチルを 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH9.01）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

5

比較例 10

化合物 A（pKa5.75）0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、クレー 91.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.68）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

15

比較例 11

化合物 A（pKa5.75）0.5 部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、1 重量%水懸濁液とした際の pH が 4.2 であるクレー 94.5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 A を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH 4.54）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

25

比較例 12

化合物 B（pKa6.17）0.5 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハ

ンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、クレー 9 1.5 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.72）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

比較例 1 3

10 化合物 B (pKa6.17) 0.5 部、ジラウリルジメチルアンモニウムクロライド 2 部、 α 化でんぶん 3 部、1 重量%水懸濁液とした際の pH が 4.2 であるクレー 9 4.5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒
15 し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、化合物 B を 0.5 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH4.77）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20 比較例 1 4

トリシクラゾール (pKa1.6) 2 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、クレー 9 0 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒
25 し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、トリシクラゾールを 2 質量%含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物（1 質量%水懸濁液の pH8.79）を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

比較例 1 5

EDDP (pKa10.5) 2 部、炭酸カルシウム 5 部、ホワイトカーボン 1 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、クレ- 8 9 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、EDDP を 2 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH8.32) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

10

比較例 1 6

PHC (pKa11.5) 2 部、炭酸カルシウム 5 部を均一に混合しハンマーミルで粉碎した。得られた粉末とともに、 α 化でんぶん 3 部、クレ- 9 0 部を高速攪拌機中で均一に混合し、適量の水を加えて混練後、バスケット型造粒機を用い目開き径 1.2 mm のスクリーンより押出造粒し、造粒物を 60 °C で静置乾燥して、PHC を 2 質量% 含有する、直径 1.1 ~ 1.3 mm、長さ 3 ~ 7 mm の粒状農薬組成物 (1 質量% 水懸濁液の pH9.27) を得た。得られた粒状農薬組成物を水中に投下し、30 分後に粒の崩壊性の有無を観察した結果、非崩壊型であった。

20

試験例 1 (水中溶出試験)

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 1、2、4、8 ~ 11、比較例 1 ~ 7 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 1 kg 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、高速液体クロマトグラフィー (HPLC) 分析により水中の活性成分濃度を測定し、粒状物中の全含有量に対する割合を水中溶出率として求めた。その結果を表 1 に示す。

25

表 1 より、各実施例の粒状農薬組成物は、その農薬活性成分である除

草剤のスルホニルウレア系化合物又はジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩について、その水中溶出率が、処理1日後から35日後までのすべての試験において、比較例2及び3を除く比較例に対して低く推移していることから、徐放化されていることが分る。

- 5 また、比較例2及び3では、水中濃度は低いまま推移し、農薬活性成分の溶出は初期のごく一部だけにとどまり、継続しなかった。従って粒状農薬組成物中の農薬活性成分の多くが未利用のまま残存している点で、これらは明らかに劣る。

10

表 1

| | 農薬活性成分 | 水中溶出率 (%) | | | | |
|-------|-------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例1 | ベンスルフロンメチル | 42 | 56 | 64 | 76 | 82 |
| 実施例2 | ピラソスルフロンエチル | 58 | 72 | 80 | 83 | 86 |
| 実施例4 | ベンスルフロンメチル | 49 | 61 | 69 | 79 | 86 |
| | アジムスルフロン | 62 | 68 | 76 | 83 | 89 |
| 実施例8 | 化合物 B | 25 | 32 | 40 | 45 | 50 |
| 実施例9 | ベンスルフロンメチル | 57 | 67 | 78 | 84 | 92 |
| 実施例10 | 化合物 A | 19 | 23 | 31 | 35 | 41 |
| | フェントラザミド | 32 | 78 | 97 | 100 | 100 |
| 実施例11 | イマソスルフロン | 56 | 72 | 77 | 86 | 89 |
| | ペントキサゾン | 4 | 9 | 12 | 12 | 18 |
| 比較例1 | ベンスルフロンメチル | 98 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例2 | ピラソスルフロンエチル | 12 | 9 | 11 | 15 | 9 |
| 比較例3 | ベンスルフロンメチル | 4 | 0 | 3 | 0 | 0 |
| 比較例4 | ベンスルフロンメチル | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例5 | ベンスルフロンメチル | 97 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | ダイムロン | 27 | 51 | 68 | 82 | 94 |
| 比較例6 | 化合物 A | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例8 | 化合物 B | 99 | 100 | 100 | 100 | 100 |

試験例 2（水中溶出性：カチオン界面活性剤添加量の影響）

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。
これに実施例 3、14、15、比較例 6 の各粒状農薬組成物を 10 アール
5 当り 1 kg 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日
後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。
その結果を表 2 に示す。

表 2 より、粒状農薬組成物中のカチオン界面活性剤の含有割合が多く
なるに従い化合物 A の水中溶出率が抑制され、カチオン界面活性剤無添
加の比較例 6 に対して低く推移することが分る。

10

表 2

| | カチオン界面活 性剤含有割合 | 水中溶出率（％） | | | | |
|-------|-------------------|----------|----|-----|-----|-----|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例14 | 1% | 33 | 48 | 56 | 67 | 71 |
| 実施例3 | 2% | 24 | 31 | 42 | 46 | 50 |
| 実施例15 | 3% | 12 | 18 | 22 | 29 | 33 |
| 比較例6 | — | 99 | 97 | 100 | 100 | 100 |

試験例 3（水中溶出性：徐放性の制御）

15 内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。
これに実施例 3、5、6、7、比較例 6 の各粒状農薬組成物を 10 アール
当り 1 kg 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日
後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。
その結果を表 3 に示す。

20 表 3 より、比較例の非徐放性粒状農薬組成物と比べ、実施例の粒状農
薬組成物は、化合物 A の徐放性を制御しうることが分る。

表 3

| | 水中溶出率 (%) | | | | |
|-------|-----------|-----|----|-----|-----|
| | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例 3 | 20 | 28 | 38 | 42 | 47 |
| 実施例 5 | 33 | 41 | 49 | 55 | 60 |
| 実施例 6 | 58 | 62 | 67 | 71 | 72 |
| 実施例 7 | 82 | 86 | 90 | 91 | 95 |
| 比較例 6 | 100 | 100 | 99 | 100 | 100 |

5 試験例 4 (水中溶出性)

縦 7.5 cm、横 3.5 cm のコンテナに 3 度硬水 9 L を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 12、13、比較例 7、8 の粒状農薬組成物を 10 アール当り 0.25 kg 相当となるように施用処理した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率として求めた。その結果を表 4 に示す。

表 4 より、実施例では比較例と比べ水中濃度が低く推移し、農薬活性成分が徐放化されていることが分る。

表 4

| | 農薬活性成分 | 水中溶出率 (%) | | | | |
|--------|------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例 12 | ベンスルフロンメチル | 48 | 58 | 65 | 71 | 74 |
| 実施例 13 | 化合物 B | 58 | 62 | 70 | 78 | 85 |
| 比較例 7 | ベンスルフロンメチル | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例 8 | 化合物 B | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

試験例 5（生物効果試験：水稻）

- 1 0 0 cm²のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち、タイヌビエ (*Echinochloa oryzoides*)、コナギ (*Monochoria vaginalis*) 及びホタルイ (*Scirpus juncooides*) の各種子を 0.5 cm の
- 5 深さに播種した。さらに 2 葉期的水稻を移植深度 2 cm で 2 本移植し、水深 5 cm に湛水した。移植翌日に実施例 3、5、6、7、比較例 6 で得られた各粒状農薬組成物を、有効成分量が 5 g / 10 アールとなるように秤量し、プラスチックポットに均一に施用処理した。このプラスチックポットの植生を温室内で育成し、28 日後に以下の評価基準に従って除
- 10 草効果及び薬害度を判定した。その結果を表 5 に示す。

表 5 より、実施例の粒状農薬組成物は、優れた除草効果を示し、水稻に対する薬害もほとんどないのに対し、比較例 6 では、水稻に対する薬害がかなり認められる。

除草効果（生育抑制度）及び薬害度の評価基準

- 15 5 : 90 % 以上
- 4 以上 5 未満 : 70 % 以上 90 % 未満
- 3 以上 4 未満 : 50 % 以上 70 % 未満
- 2 以上 3 未満 : 30 % 以上 50 % 未満
- 1 以上 2 未満 : 10 % 以上 30 % 未満
- 20 0 以上 1 未満 : 10 % 未満

表 5

| | 除草効果 | | | 薬害 |
|-------|-------|-----|------|-----|
| | タイヌビエ | コナギ | ホタルイ | 水稻 |
| 実施例 3 | 4.5 | 5.0 | 5.0 | 0 |
| 実施例 5 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 0 |
| 実施例 6 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 0.5 |
| 実施例 7 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 0.5 |
| 比較例 6 | 5.0 | 5.0 | 5.0 | 1.5 |

5 試験例 6（生物効果試験：残効性試験）

- 200 cm²のプラスチックポットに水田土壌を充填し、入水、代掻きしたのち水深 5 cm に湛水し、実施例 5、6、7、比較例 6 で得られた各粒状農薬組成物を、有効成分量が 2.5 g / 10 アールとなるように秤量し施用処理した。処理直後から 1 日に 2 cm の割合で 3 日間、プラスチックポット底部より漏水させ、漏水後に水深が 5 cm となるようにプラスチックポット上部より入水する。処理後 0、20、40 日目に、タイヌビエ、コナギ、ホタルイの種子を播種し、播種後 30 日目に雑草の生育を観察した。除草効果の評価基準は試験例 5 のそれに従った。その結果を表 6 に示す。表 6 より、実施例の粒状農薬組成物は、比較例に比べ
- 15 優れた残効性を示すことが分る。

表 6

| | 除草効果 | | | | | | | | |
|------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|-----|
| | タイヌビエ | | | コナギ | | | ホタルイ | | |
| | 0日 | 20日 | 40日 | 0日 | 20日 | 40日 | 0日 | 20日 | 40日 |
| 実施例5 | 4.3 | 4.5 | 4.0 | 4.7 | 4.9 | 4.5 | 4.7 | 4.9 | 4.8 |
| 実施例6 | 4.5 | 4.5 | 3.5 | 4.9 | 4.8 | 4.5 | 4.8 | 4.9 | 4.5 |
| 実施例7 | 4.8 | 4.5 | 3.7 | 4.9 | 4.3 | 3.5 | 4.9 | 4.8 | 4.5 |
| 比較例6 | 4.3 | 3.5 | 3.0 | 4.8 | 4.3 | 3.0 | 4.8 | 4.8 | 3.7 |

5 試験例 7 (水中溶出性)

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。これに実施例 1、16、17、比較例 9、10、12 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 1 kg 相当となるように添加し、実施例 23、24、25、比較例 14、15、16 の各粒状農薬組成物を 10 アール当り 3 kg 相当となるように添加した。処理 1、3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度を水中溶出率とした。その結果を表 7 に示す。

表 7 より、酸性農薬活性成分の pKa が 2 ～ 7 の場合は水中溶出率が抑制され、特にジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体である化合物 A、化合物 B の水中溶出率が強く抑制された。殺虫剤である実施例 25、殺菌剤である実施例 23 及び 24 についても水中溶出率を抑制する効果が認められた。

表 7

| | 活性成分 | 水中溶出率 (%) | | | | |
|-------|------------|-----------|-----|-----|-----|-----|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例23 | トリシクラゾール | 72 | 77 | 89 | 100 | 97 |
| 実施例1 | ヘンズルフロンメチル | 55 | 60 | 69 | 82 | 87 |
| 実施例16 | 化合物 A | 15 | 30 | 32 | 48 | 53 |
| 実施例17 | 化合物 B | 11 | 28 | 25 | 35 | 44 |
| 実施例24 | EDDP | 6 | 11 | 21 | 25 | 23 |
| 実施例25 | PHC | 64 | 70 | 69 | 75 | 74 |
| 比較例14 | トリシクラゾール | 100 | 100 | 100 | 94 | 98 |
| 比較例9 | ヘンズルフロンメチル | 92 | 99 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例10 | 化合物 A | 97 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 比較例12 | 化合物 B | 100 | 99 | 100 | 98 | 100 |
| 比較例15 | EDDP | 18 | 31 | 48 | 41 | 37 |
| 比較例16 | PHC | 81 | 100 | 95 | 91 | 89 |

5 試験例 8 (水中溶出性)

内径 15 cm のガラス容器に 3 度硬水 900 ml を入れ水深 5 cm とした。
 これに実施例 18、19、20、21、22、比較例 11、13 の各粒
 状農薬組成物を 10 アール当り 1 kg 相当となるように添加した。処理 1、
 3、7、21、35 日後に採水し、HPLC 分析による水中の活性成分濃度
 を水中溶出率とした。その結果を表 8 に示す。

表 8 より、塩基性物質の含有量が高くなるほど水中溶出率が抑制され、
 1 重量%水懸濁液とした際の粒状農薬組成物 pH が、酸性農薬活性成分の
 pKa より高い場合には水中溶出率が抑制された。

表 8

| | 活性成分 | 水中溶出率（％） | | | | |
|-------|-------|----------|----|----|-----|-----|
| | | 1日 | 3日 | 7日 | 21日 | 35日 |
| 実施例18 | 化合物 B | 54 | 68 | 68 | 71 | 75 |
| 実施例19 | 化合物 B | 42 | 59 | 55 | 61 | 65 |
| 実施例20 | 化合物 B | 12 | 10 | 24 | 40 | 45 |
| 実施例21 | 化合物 A | 39 | 54 | 47 | 52 | 75 |
| 実施例22 | 化合物 A | 9 | 18 | 21 | 40 | 42 |
| 比較例13 | 化合物 B | 82 | 87 | 95 | 100 | 96 |
| 比較例11 | 化合物 A | 79 | 84 | 96 | 96 | 100 |

5 産業上の利用可能性

- 本発明の粒状農薬組成物は、簡便な方法で調製することができ、かつ農薬活性成分の溶出を適度に徐放化させ、それにより長期にわたり農薬活性成分の薬効を発揮させるとともに、環境中への農薬活性成分の放出速度を低減させることにより環境負荷を低減させ、農薬活性成分により引き起こされる薬害、例えば対象作物に対する薬害等を軽減又は防止するという顕著な効果を奏する。

請求の範囲

1. 酸性農薬活性成分とカチオン界面活性剤と塩基性物質とを含有することを特徴とする粒状農薬組成物。

5

2. 酸性農薬活性成分がpKa 2～7のものである請求の範囲第1項記載の粒状農薬組成物。

3. カチオン界面活性剤が水中でゲル化するか、あるいは膨潤性を示すものである請求の範囲第1項請求項1又は第2項記載の粒状農薬組成物。

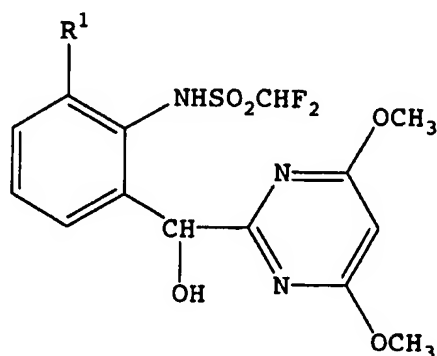
10

4. 酸性農薬活性成分が除草剤である請求項1、2又は3記載の粒状農薬組成物。

15

5. 除草剤がスルホニルウレア系化合物である請求の範囲第4項記載の粒状農薬組成物。

6. 除草剤が一般式



20

(式中の R^1 は水素原子、アルキル基又はアルコキシアルキル基である)
で表されるジフルオロメタンスルホニルアニリド誘導体又はその塩であ

る請求の範囲第 4 項記載の粒状農薬組成物。

7. 1 質量%水懸濁液とした際の pH が 5 以上である請求の範囲第 1 項ないし第 6 項のいずれかに記載の粒状農薬組成物。

5

8. 1 質量%水懸濁液とした際の pH が農薬活性成分の pKa 値以上である請求の範囲第 1 項ないし第 7 項のいずれかに記載の粒状農薬組成物。

9. 請求の範囲第 1 項ないし第 8 項のいずれかに記載の粒状農薬組成物と、カチオン界面活性剤及び塩基性物質のいずれか一方もしくはそれらの両方を含む農薬粒状物とを 1 : 9 ~ 9 : 1 の質量比で混合してなる混合農薬粒剤組成物。

10

PCT/JP03/03542

Int.C1⁷ A01N25/12, 25/30, 25/32, 43/54, 47/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A01N25/12, 25/30, 25/32, 43/54, 47/36

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | JP 4-198106 A (Hokko Chemical Industry Co., Ltd.), 17 July, 1992 (17.07.92), Full text (Family: none) | 1-3, 7-9 |
| X Y | JP 8-175904 A (Takeda Chemical Industries, Ltd.), 09 July, 1996 (09.07.96), Full text (Family: none) | 4, 5 6 |
| Y | WO 00/06553 A1 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.), 10 February, 2000 (10.02.00), & EP 1101760 A1 & JP 2000-44546 A | 6 |

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

- Special categories of cited documents:
- “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- “E” earlier document but published on or after the international filing date
- “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

| | |
|-----|--|
| "T" | later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention |
| "X" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone |
| "Y" | document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "&" | document member of the same patent family |

Date of the actual completion of the international search
20 May, 2003 (20.05.03)

Date of mailing of the international search report
03 June, 2003 (03.06.03),

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

00000000

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A01N 25/12, 25/30, 25/32, 43/54, 47/36

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. A01N 25/12, 25/30, 25/32, 43/54, 47/36

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
|-----------------|---|------------------|
| X | J P 4-198106 A (北興化学工業株式会社) 1992. 07. 17, 全文 (ファミリーなし) | 1-3, 7-9 |
| X | J P 8-175904 A (武田薬品工業株式会社) 1996. 07. 09, 全文 (ファミリーなし) | 4, 5 |
| Y | | 6 |

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.05.03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

穴吹 智子

4H 3235

電話番号 03-3581-1101 内線 3441

| C (続き) . 関連すると認められる文献 | | |
|-----------------------|--|------------------|
| 引用文献の カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 | 関連する 請求の範囲の番号 |
| Y | WO 00/06553 A1 (KUMIAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD., IHARA CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.) 2000.02.10 & EP 1101760 A1 & JP 2000-44546 A | 6 |